

KEAWANUIKA, et al., 1993, *INDIVIDUAL VARIATION IN DYE*, *CHI*

LJOE: A OF A

OCTOBER

PURPOSE: To obtain in a good yield, a high purity anthraquinone **dye** by the reaction of a quaternary imidodoline with an alkylating agent in the presence of a quat, ammonium acetate, and an acidic scavenger.

CONSTRUCTION: *Oxo-3-indole-4,7-diamino-5,6-phthaloxyl-isouindoline* is reacted with an alkyllating agent, in an acidic medium in the presence of a suitable

卷之三

⑨ 日本国特許庁 (JP) ⑩ 特許出願公開
 ⑪ 公開特許公報 (A) 昭57-61055

⑫ Int. Cl.³
 C 09 B 5/62

識別記号 廷内整理番号
 6464-4H

⑬ 公開 昭和57年(1982)4月13日

発明の数 2
 審査請求 未請求

(全4頁)

④アントラキノン系染料の製造法

②特 願 昭55-137937
 ②出 願 昭55(1980)10月1日
 ⑦発明者 河村伸二
 豊中市曾根東町2丁目10番4-
 448号

⑦発明者 岡崎勇

柏原市太平寺2丁目12-5
 ⑦発明者 西栗正夫
 牧方市香里ヶ丘6丁目4番5号
 ⑦出願人 住友化学工業株式会社
 大阪市東区北浜5丁目15番地
 ⑦代理 人 弁理士 木村勝哉

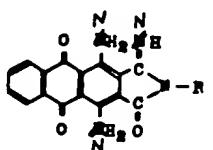
明細書

1. 発明の名称

アントラキノン系染料の製造法

2. 等記請求の範囲

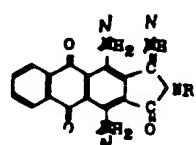
(1) ノーオキソ-3-イミノ-4,7-クアミノ-5,6-フタロイルイソイントリンを水性媒体中、第4番アンモニウム化合物および脱離剤の存在下にアルキル化剤と反応させることを等値とする一般式



(式中、Rは飽和または不飽和アルキル基、アルコキシアルキル基、シクロアルキル基、アリールオキシアルキル基、アラルキル基、アラルキルオキシアルキル基、ヒドロキシアルキル基、フルフリル基を表わす。)

で示されるアントラキノン系染料の製造法。

(2) ノーオキソ-3-イミノ-2,3-エニトリルをアルコール類を含む水性媒体中、苛性アルカリと反応させて、ノーオキソ-3-イミノ-4,7-クアミノ-5,6-フタロイルイソイントリンとし、引き継ぎ第4番アンモニウム化合物および脱離剤の存在下にアルキル化剤と反応させたとを略記とする一般式



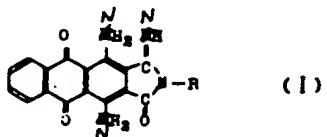
(式中、Rは飽和または不飽和アルキル基、アルコキシアルキル基、シクロアルキル基、アリールオキシアルキル基、アラルキル基、アラルキルオキシアルキル基、ヒドロキシアルキル基、フルフリル基を表わす。)

で示されるアントラキノン系染料の製造法。

3. 発明の詳細を説明

本発明は、アントラキノン系染料の改良された製造法に関する。

更に詳しくは、本発明は、ノーオキソーキーイミノーキ、フーリアミノーキ、6-フタロイドリソイントリノを水性溶媒中、第Ⅵ族アンモニウム化合物および脱離剤の存在下にアルキル化剤と反応させることを特徴とする一般式(1)



(式中、Rは飽和基團か不飽和アルキル基、アルコキシアルキル基、シクロアルキル基、アリールオキシアルキル基、アラルキル基、アラルキルオキシアラルキル基、ヒドロキシアラルキル基、フルフリル基を表わす。)

で示されるアントラキノン系染料の製造法、あるいはノ-, 4-ワニノアントラキノン-2-, 3-ジニトリルをアルコール類を含む水性懸液中、苛性アルカリと反応させて、ノ-オキソ-

ヨーロッパノ-6,7-クアヌノ-5,6-フタロイルイソイントドリンとし、引き継ぎ算と継アソニウム化合物および脱離剤の存在下にアルキル化剤と反応させることを等値とする単記一般式(1)で示されるアントラキノン系染料の合成法である。

1-オキソ-3-イミノ-4,7-クアノノ-5,6-フタロイルイソイントリン(以降、イソイントリンと略す)の合成法としては、酸素中で合成する方法(特公昭54-29490)、あるいはアルコール系溶媒中で合成する方法(特公昭47-26413、特公昭50-14250)が知られている。また、引き締くアルキル化に關しては不活性溶媒中で合成する方法(特公昭44-3712)、水溶媒で合成する方法(特公昭49-18087)などが知られている。

しかしながら、アルキル化に関する合成法について、不活性ガスを使用する場合、減圧蒸留あるいは水蒸気蒸留による母液の回収工程が必要である。また、水溶性によるアルキル化に

七九

本要明にみて、アルコール類はアルキル化反応時に蒸留回収することができ、また、第4級アンモニウム化合物のアルキル化反応後アルカリからアルカリを用いることにより、第4級アンモニウムハイドロオキサイドとして、そのまま、または有機溶剤により抽出分離後、同時に大により逆抽出することにより、無敗なく回収再利用することができます。

本発明において第4級アンモニウム化合物としては、具体的には次のものがあげられる。

テトラメチルアンモニウムクロリド、テトラエチルアンモニウムクロリド、テトラ-セーブルエチルアンモニウムプロミド、トリーカーブチルエチルアンモニウムプロミド、テトラメチルアンモニウムメチル硫酸、テトラエチルアンモニウムエチル硫酸等の堿減アルキル「既アンモニウム化合物、ラウリルトリメチルアンモニウムクロリド、ステアリルトリメチルアンモニウムクロリド、クステアリルジメチルアンモニウムクロリド、

おいては、副生成物の除去が困難であるため、染料としての色相が特殊方向となる。さらに、イソイントリンの合成法のうち、硫酸を使用する方法は、高収率が多く、また次のアルキル化工程との接続は困難である。アルコール系溶媒中で合成する方法は、收率もよく、アルコール-不活性導体で反応を行うことによりアルキル化工程との接続も可能であるが、先に述べたように不活性導体の減圧蒸留あるいは水蒸気蒸留による回収工程が必要である。

本発明者らは、イソイントリンの合成およびアルキル化に関して工業的に有利に行なう方法に関する検討した結果、アルコール類を含む水性液体中で第4級アンモニウム化合物の存在下に、4-アミノアントラキノン-2、3-ジニトリルを苛性アルカリと反応させると高い反応率でイソイントリンが生成し、引き締めて、脱脂剤の存在下、アルキル化剤と反応させると高収率で高純度の一般式(1)で示される染料が得られることを見い出し、本発明を完成

クムタロリド等の高級アルキルアミンニウム化合物

トリメチルベンツルアンモニウムタロリド、トリエチルベンツルアンモニウムタロリド等のトリアルキルベンツルアンモニウム化合物

ヨーメチルビリクニウムタロリド、ヨーエチルビリクニウムタロリド、ヨーブチルビリクニウムタロリド、ヨーラウクリルビリクニウムタロリド、ヨーステアリルビリクニウムタロリド等のヨーアルキルビリクニウム化合物およびヨーアルキルビコリニウム化合物

上記化合物に對応する酸性塩、リン酸塩、酢酸塩あるいはそれらの混合物

工業的にはトリメチルベンツルアンモニウムタロリド、トリエチルベンツルアンモニウムタロリド等のトリアルキルベンツルアンモニウム化合物、あるいはテトラエチルアンモニウムタロリド、テトラヨーブチルアンモニウムプロミド等の低級アルキルアミンニウム化合物が好ましく用いられる。

アル、イソブロバノール、イソブタノール、メチルセロソルブ、エチレングリコールなどがあげられる。酸性塩としては炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、重炭酸ナトリウム、酢酸ナトリウム、リン酸ナトリウムなどがあげられ、またアルキル化剤としてはムー-80₃Rあるいはヨー-エ(ムは、脂肪族あるいは芳香族吸収、エはハロゲン原子、Rは前記と同じ意味を有する。)があげられる。

イソイントリンの合成においては、一般に50化-100℃の温度、またアルキル化剤は、70-160℃の温度で反応を行なうことができる。

アルキル化剤では、冷却後、そのまま溶解し、水洗またはメタノール洗浄の等、水洗を行ない、目的塩類を単離する。

本発明方法により得られる塩類は、合成繊維とくにポリエスチル系合成繊維を緑青色に染色するのに好適である。

以下、実例により本発明を具体的に説明する。

第4級アンモニウム化合物の使用量は、用いる第4級アンモニウム化合物によって異なるが、たとえばベンツルトリエチルアンモニウムタロリドの場合、水性液体と第4級アンモニウム化合物の和に対し3-8の重量比、好ましくは1/5-1/6の重量比である。第4級アンモニウム化合物の親水性がこれより強い場合、添加量は更に少なくてよく、また逆に親水性が弱い場合はこれよりも多く使用することにより目的は達成される。

本発明において、第4級アンモニウム化合物の添加は、アルキル化剤において必要であり、イソイントリンの合成段階においては必要ではないが、前もって添加しておいて、^後行なう方が^有利である。

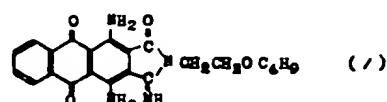
本発明において、水性液体と第4級アンモニウム化合物からなる反応水溶液または水溶液溶け、出発物質に対して1-5重量倍が使用される。

アルコール剤としては、メタノール、エタノ

ール、エタノール等とあるのは重量部である。

実例1

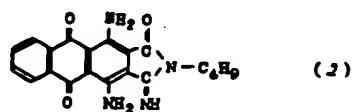
1. ヨー-アミノアントラキノン-2,3-アミドトリル20.0g、苛性ソーダ3.1g、メタノール40g、ベンジルトリエチルアンモニウムタロリド2.5g、水2.5gの混合物を60℃で2時間保温した後、冷却する。ソーダ灰11.4gとカートルエンスルホン酸ブトキシエチルエスチル35.0gを加え、この混合物を昇温し、メタノールを蒸留回収した後、105-110℃で4時間反応させる。70℃で冷却し、メタノール40gで希釈した後、冷却、昇温、洗浄して乾燥する。溶離率の下記式の乗算値が24.8%得られた。



この染料は、ポリエスチルを鮮明な緑青色に染める。

特開昭57- 61055 (4)

置し、イソプロパノールを蒸留回収した後、105~110°Cで4時間反応する。反応終了後、イソプロパノール30mlで希釈し、冷却、伊通、洗浄して乾燥する。高純度の下記式の染料Iが22.1g得られた。

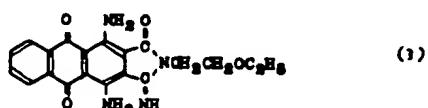


実施例4

1-オキソ-3-イミノ-4,7-クアミノ-5,6-フタリルイソイントリシン20g、ベンジルトリエチルアンモニウムクロリド2.5g、水25ml、ソーダ灰12.0gおよびアートルエンスルホン酸エトキシエチルエスチル3.7gの混合物を105~110°Cで約4時間反応させる。70°Cで冷却した後、メタノール40mlで希釈した後、冷却、伊通、洗浄して乾燥する。実施例1と同じ染料Iが23.2g得られた。

実施例5

1-クアミノアントラキノン-2,3-クニトリル20.0g、苛性ソーダ3.1g、イソプロパノール30ml、ラクリルトリメチルアンモニウムクロリド2.0g、水15mlの混合物を70°Cで1時間保溫した後、冷却する。ソーダ灰13.0gとアートルエンスルホン酸ブチルエスチル30.0gを加え、との混合物を昇



この染料はポリエスチルを鮮明な緑青色に染める。

実施例5~12

前記実施例1について、アルキル化剤を下記のものに変えてそれぞれ同様に反応させることにより、式として下記のものを有する染料が得られる。

実施例番号	アルキル化剤	R	ポリエスチル上色相
5	パラトルエンスルホン酸イソプロピルエスチル	-CH ₂ (CH ₃) ₂	緑青色
6	パラトルエンスルホン酸ビニルエチルエスチル	-CH ₂ CH ₂ OH	·
7	パラトルエンスルホン酸フロキシエチルエスチル	-CH ₂ CH ₂ O-	·
8	フェニルエチルブロマイド	-CH ₂ CH ₂ -	·
9	ベンジルオキシエチルブロマイド	-CH ₂ CH ₂ O-CH ₂ -	·
10	パラトルエンスルホン酸フルブリルエスチル	-CH ₂ -	·
11	パラトルエンスルホン酸エトキシエチルエスチル	-CH ₂ CH ₂ OOEt ₂	·
12	パラトルエンスルホン酸レクロヘキシルエスチル	-Et ₂	·